Ueber die acidimetrische

Bestimmung der Molybdänsäure

und das

Atomgewicht des Molybdäns.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

William Pollard
aus Hitchin, England.

Tübingen.
Druck von H. Laupp jr.
1895.

Ueber die acidimetrische

Bestimmung der Molybdänsäure

und das

Atomgewicht des Molybdäns.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

William Pollard
aus Hitchin, England.

Tübingen.
Druck von H. Laupp jr.
1895.

Von der Fakultät angenommen am 18. Dezember 1894.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. *Karl Seubert* ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern Professor Dr. *Lothar von Meyer* und Professor Dr. *Karl Seubert* meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für das mir während meiner Studienzeit in so reichem Maasse bewiesene Wohlwollen. Zu besonderem Danke fühle ich mich Herrn Prof. *Seubert* gegenüber verpflichtet für die gütige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0037

I. Ueber die acidimetrische Bestimmung der Molybdänsäure.

Die acidimetrische Methode hat anscheinend bis jetzt zur quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure keine Anwendung gefunden, wenigstens sind in der mir zugänglichen Litteratur Angaben hierüber nicht aufzufinden gewesen, wenn man von den Vorschlägen zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Titrieren des gelben Ammoniumphosphormolybdates mittelst Alkalien absieht.

Diesbezügliche Mitteilungen aus neuerer Zeit sind von Pemberton [1]), sowie von Hundeshagen [2]) gemacht worden.

Im Sommer 1890 machten Prof. Seubert und ich bei der Analyse eines aus Molybdänlösung auskrystallisierten Molybdänsäurehydrates den Versuch, durch Uebersättigen mit Natronlauge und Zurücktitrieren mit Salzsäure den Gehalt des Niederschlages an freier Säure zu bestimmen, wobei als Indikator Phenolphtaleïn diente. Die Ergebnisse fielen, wie die unten mitgeteilten Zahlen zeigen, befriedigend aus.

Vor einem Jahre nahm ich die damals unterbrochenen Versuche wieder auf, zunächst um die Verwendbarkeit der Methode zu analytischen Zwecken noch an einigen Beispielen zu prüfen, sodann aber namentlich in der Absicht, auf diesem Wege eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Molybdäns durchzuführen. Ueber die Ergebnisse letzterer Untersuchung soll weiter unten berichtet werden.

Die Schwerlöslichkeit der Molybdänsäure, bezw. des Molybdäntrioxyds macht die Anwendung einer Restmethode nötig, d. h. es muss in einem Ueberschuss titrierten Alkali's gelöst und dieser nach erfolgter Auflösung zurückgemessen werden.

---

1) Amer. Chem. Journ. (1893) **15**, 382. Chem. Zeitg. Repertor. 1893. **28**, 318.

2) Chem. Zeitg. (1894) **28**, 505; **30**, 547.

Dadurch wird bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator eine Fehlerquelle in die Bestimmung hereingetragen, insofern das als Karbonat in der Lauge vorhandene Alkali nur zur Hälfte durch den Indikator angezeigt wird, weil die Rötung verschwindet, sobald die Umsetzung

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

erfolgt ist. Der Einfluss dieses Fehlers lässt sich nicht dadurch ausgleichen, dass man die verwendete Lauge mit einer Normalsäure ebenfalls unter Verwendung von Phenolphtaleïn vergleicht, denn bei Titrierung von Molybdänsäure wird einerseits ein Teil des schon vorhandenen Karbonats durch diese zersetzt, andererseits aber bilden sich durch die längere Berührung des Laugeüberschusses mit der Luft neue Mengen von Karbonat.

Bei Verwendung von sorgfältig bereiteter und aufbewahrter Lauge und raschem Arbeiten wird dieser Fehler freilich nicht so gross sein, dass er erheblich ins Gewicht fällt, bei genaueren Untersuchungen kann er dadurch beseitigt werden, dass man den Laugeüberschuss mit einer Normalsäure übersättigt, die Kohlensäure wegkocht und nun die überschüssige Säure wieder mit einem Alkali zurücktitriert. Beispiele für diese Art der Ausführung finden sich weiter unten und in dem Abschnitt über die acidimetrische Atomgewichtsbestimmung des Molybdäns.

Am einfachsten wäre freilich die Anwendung eines gegen Kohlensäure unempfindlichen Indikators, wie Helianthin, aber Versuche mit verschiedenen anderen Indikatoren haben uns ergeben, dass diese unbrauchbar sind, oder doch dem Phenolphtaleïn entschieden nachstehen. So wurde ein Präparat von gewöhnlichem Molybdänsäureanhydrid in überschüssiger titrierter Natronlauge gelöst und auf ein bestimmtes Volum verdünnt. Gleiche Mengen dieser Lösung gaben beim Zurücktitrieren mit Salzsäure unter Anwendung verschiedener Indikatoren je in mehreren Versuchen folgendes Resultat (berechnet auf Prozente der angewandten rohen Säure):

Indikator	Maxim.	Minim.	Bemerkungen.
Phenolphtaleïn	98,59	98,40	sehr deutlich
Rosolsäure	99,58	98,68	mässig deutlich
Lakmus	98,35	98,0	deutlich
Lakmoïd	99,38	97,69	ziemlich undeutlich
Helianthin	—	—	unbrauchbar
Congorot	—	—	
Kochenille	—	—	

Es liegen also nur die mit Phenolphtaleïn und Lakmus erhaltenen Zahlen genügend nahe beisammen, doch verdient ersteres schon wegen der ungemeinen Deutlichkeit des Farbenumschlages unstreitig den Vorzug.

Die Ausführung der nachstehend mitgeteilten Analysen geschah in der Regel in folgender Weise: Die abgewogene Menge des zu analysierenden Körpers wurde in ein geräumiges Becherglas gebracht, ein möglichst geringer Ueberschuss an $^1/_2$normaler Natronlauge zugegeben und nach Bedecken des Glases mit einem Uhrglase bis zur Lösung erhitzt. Sodann wurde eine sehr verdünnte Lösung von Phenolphtaleïn zugegeben und mit $^1/_2$normaler Salzsäure auf farblos zurücktitriert. Zuweilen wurde auch mit einem geringen Ueberschuss Salzsäure versetzt, 10 Minuten lang gekocht und sodann Natronlauge bis zur Rötung zugegeben. Natürlich gewinnen die Versuche an Genauigkeit, wenn man durch einen blinden Versuch die Menge der betreffenden Lösungen ermittelt, die zum Farbenumschlag des Indikators in reinem Wasser erforderlich sind, doch dürfte dies bei gewöhnlichen Analysen kaum nötig werden.

Analytische Belege.

Molybdänsäure-Hydrat. $H_2MoO_4 . H_2O$.

Gelbe Krystallkrusten, aus „Molybdänlösung“ auskrystallisiert. (1890) 2,1016 g brauchten zur Neutralisation 23,3 cc n-Natronlauge.

Aequivalent des MoO_3 [1]) $= \frac{143{,}65}{2} = 71{,}825$.

1 ccm n-NaOH = 0,071825 g MoO_3.

23,3 × 0,071825 = 1,6735 g MoO_3.

	berechn.	gefund.
MoO_3 .	79,997	79,63 %.

Molybdänsäure-Anhydrid. MoO_3.

Reines, sublimiertes Präparat.

I. 1,4572 g sättigten 20,26 ccm n-Natronlauge.

20,26 × 0,071825 = 1,4552 g MoO_3,

entspr. 99,86 %.

---

1) Als Atomgewicht des Molybdäns ist hier Mo = 95,77 angenommen (vgl. den zweiten Teil), die übrigen Atomgewichte sind ebenfalls alle auf O = 15,96, H = 1 bezogen.

II. 1,5807 g brauchten 21,94 cc n-NaOH.
21,94 × 0,071825 = 1,5758 g MoO_3,
entspr. 99,69 %.
III. 1,3855 g brauchten 19,30 cc n-NaOH.
19,30 × 0,071825 = 1,3862 g MoO_3,
entspr. 100,05 %.
IV. 1,5705 g brauchten 21,96 cc n-NaOH.
21,96 × 0,071825 = 1,5773 g MoO_3,
entspr. 100,43 %.

Es waren also erhalten

in	I.	99,86 %
„	II.	99,69 „
„	III.	100,05 „
„	IV.	100,43 „
Mittel:		100,01 „

der abgewogenen Substanz.

Kaliumtrimolybdat. $K_2Mo_3O_{10}$.

Die Darstellung dieses Salzes geschah nach den Angaben von Svanberg und Struve [1]).

44 g Molybdänsäure wurden in Wasser suspendiert und nach Zufügen einer Auflösung von 41 g Kaliumkarbonat durch Erhitzen zum Sieden gelöst. Die heiss filtrierte Lösung schied nach kurzer Zeit Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren zwischen Filtrierpapier gepresst und bei 105° getrocknet wurden.

Wie die Analysen zeigen, entweicht bei dieser Temperatur das gesamte Krystallwasser (3 Mol.).

Das Salz musste sich bei der acidimetrischen Bestimmung wie eine vierbasische Säure verhalten, denn

$$K_2Mo_3O_{10} + 4NaOH = K_2MoO_4 + 2Na_2MoO_4 + 2H_2O,$$

es wird also nur die über das normale Salz hinausgehende Menge an Molybdänsäure bestimmt, im vorliegenden Falle $2MoO_3$. Die Methode erscheint daher zur raschen Kontrolle der Polymolybdate sehr geeignet.

1) Ann. Chem. **68**, 295. Journ. praht. Chem. **95**, 139.

Die Ergebnisse der drei ausgeführten Versuche waren:

Nr.	Substanz	n-NaOH ccm	= g MoO_3	% gefunden
1.	1,8270 g	13,95	1,0020	54,84
2.	2,0024 g	15,18	1,0903	54,45
3.	1,8228 g	13,80	0,9912	54,38.

Für das wasserfreie Salz berechnet sich aus dem Ansatze: $K_2Mo_3O_{10} : 2MoO_3$ der Gehalt an Molybdänsäureanhydrid zu 54,73 %.

α-Molybdändioxydichlorid. MoO_2Cl_2.

Diese Verbindung wurde durch Erhitzen von Molybdändioxyd im Verbrennungsrohre im trockenen Chlorstrom dargestellt und durch Umsublimieren gereinigt. Bei den hygroskopischen Eigenschaften des Körpers musste das Abwägen im verschlossenen Gläschen geschehen und möglichst beschleunigt werden.

Nach der Gleichung

$$MoO_2Cl_2 + 4NaOH = Na_2MoO_4 + 2NaCl + 2H_2O$$

musste er sich als Anhydrid einer vierbasischen Säure verhalten, was auch, wie nachstehende Analysen zeigen, der Fall war.

Bei der Berechnung ist die Hälfte der verbrauchten Natronlauge auf Molybdändioxyd [1]), die andere auf Chlor umgerechnet.

I. 0,8836 g MoO_2Cl_2 sättigten 17,92 ccm n-NaOH.
II. 0,7917 g MoO_2Cl_2 sättigten 15,92 ccm n-NaOH.

	ccm NaOH	g MoO_2	g Cl
I.	8,96	0,5720	0,3167
II.	7,96	0,5082	0,2815,

	woraus	% MoO_2	% Cl
I.		64,74	35,87
II.		64,19	35,56
	berechnet	64,35	35,65.

Ammoniummolybdat. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} . 4H_2O$.

Das Salz wurde durch Auflösen von reiner Molybdänsäure in Ammoniak, Eindampfen bis zur Krystallisation und Trocknen der erhaltenen Krystalle über Chlorcalcium dargestellt.

---

1) 1 Aequ. od. 71,825 g MoO_3 = 63,845 g MoO_2, also 1 cc n-Alkali = 0,063845 g MoO_2.

Betrachtet man dasselbe als eine Doppelverbindung

$$3(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4MoO_3 \cdot 4H_2O,$$

so ergibt sich leicht, dass es im Ganzen 14 Aequivalente Basis sättigen muss, denn es ist

1) $3(NH_4)_2MoO_4 + 6NaOH = 3Na_2MoO_4 + 6NH_3 + 6H_2O.$

2) $4MoO_3 + 8NaOH = 4Na_2MoO_4 + 4H_2O.$

Wie die nachstehend mitgeteilten vier Versuche zeigen, verläuft die Reaktion auch in dieser Weise und es lässt sich, wie in Versuch 3 und 4 geschehen, die Ammoniakbestimmung damit verbinden, wenn man die Zersetzung in einem Kolben vornimmt und die Ammoniakdämpfe in vorgelegter Normalsäure auffängt. Natürlich muss in jedem Falle das Ammoniak durch Kochen vollständig ausgetrieben werden, ehe der Ueberschuss der Lauge zurücktitriert wird. Es ist dann die Anwesenheit von Ammoniak in dem Salze für das Ergebnis der Molybdänsäuretitrierung ohne Einfluss und diese verläuft, wie wenn $7MoO_3$ zugegen wären.

Nr.	Substanz g	ccm n-NaOH für Molybdänsäure	ccm n-HCl für Ammonium (NH_4)
1.	2,0742	23,56	—
2.	1,5894	18,11	—
3.	2,0973	23,84	9,98
4.	1,8333	20,83	9,02.

Hieraus berechnet sich

Nr.	g MoO_3	%	g NH_4	%
1.	1,6922	81,59	—	—
2.	1,3008	81,87	—	—
3.	1,7123	81,65	0,1797	8,57
4.	1,4961	81,61	0,1625	8,86
		theor. **81,53**		theor. **8,76.**

In dieser Weise kann die acidimetrische Methode bei der Untersuchung von Molybdänverbindungen noch in zahlreichen Fällen einen willkommenen Ersatz der Gewichtsanalyse, bezw. eine Ergänzung derselben darbieten.

II. Ueber das Atomgewicht des Molybdäns.

Die Thatsache, dass sich Molybdänsäure mit grosser Schärfe acidimetrisch bestimmen lässt, legte den Gedanken nahe, das acidimetrische Aequivalent des reinen Molybdänsäure-Anhydrids und damit auch das Atomgewicht des Molybdäns auf neuem Wege zu ermitteln.

Es ist zwar das Atomgewicht dieses Elementes schon wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen [1]), doch fallen die aus ihnen abgeleiteten Atomgewichtswerte nicht so nahe zusammen, dass eine Kontrolle derselben mittelst einer neuen, von den früheren unabhängigen Methode überflüssig erschiene.

Die erste Angabe über das Atomgewicht des Molybdäns stammt von Berzelius [2]) aus dem Jahre 1818. Durch Ueberführen von Bleinitrat in Bleimolybdat fand er das Verhältnis Mo : H = 95,21 : 1 [3]). Abgesehen davon, dass diese Zahl möglicherweise nur das Ergebnis eines einzigen Versuches darstellt, leidet auch die gewählte Methode unter dem Uebelstand, dass die Beziehung auf Sauerstoff und Wasserstoff hier nur durch Vermittelung mehrerer anderer Elemente möglich ist.

Ganz unbrauchbar ist das Ergebnis eines Versuches von Rose von 1837 [4]), in welchem Chlor und Molybdän im Molybdänacichlorid als Chlorsilber, bezw. Molybdändisulfid bestimmt wurden. Als Atomgewicht ergiebt sich, je nach der einen oder anderen Bestimmung, Mo = 99,4 oder 93,0. Rose hat übrigens sein Verfahren selbst als Verlusten unterworfen bezeichnet und zunächst nicht zu dem gedachten Zwecke ausgeführt.

Svanberg und Struve versuchten 1848 [5]) eine Reihe von Methoden, deren Ergebnisse jedoch sämtlich mehr oder weniger unrichtig ausfielen und innerhalb sehr weiter Grenzen (88,8 und 101,6) schwankten. Die beiden extremen Werte wurden von ihnen selbst beanstandet, die übrigen liegen zwischen 91,2 und 94,7 und sind also nach heutiger Anschauung erheblich zu niedrig.

1) Vergl. Lothar Meyer und K. Seubert, die Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1883. S. 226—227.

2) Schweigg, Journ. **22**, 51: Pogg. Ann. **8**, 25; Lehrb. **3**, 1208.

3) Sämtliche Berechnungen sind auf die Werte H = 1, O = 15,96 basiert.

4) Pogg. Ann. **40**, 400.

5) Oefvers. Ak. Förh. 1848. Journ. prakt. Chem. **44**, 301 u. ff.

Das Gleiche gilt von Versuchen Berlin's 1850 [1]), durch Abrauchen des Ammoniummolybdats $(NH_4)_4Mo_5O_{17} . 3H_2O$ mit Salpetersäure und Wägung des hinterbleibenden Molybdäntrioxydes zum Ziele zu gelangen. Als Mittelwert ergab sich Mo = 91,98.

Die eigentlich als nächstliegend erscheinende Methode der Reduktion von Molybdänsäure-Anhydrid zu Metall wandte zuerst Dumas 1859 [2]) an. Im Mittel von sechs Versuchen erhielt er Mo = 95,65.

Das gleiche Verfahren gebrauchte 1868 Debray [3]) und fand Mo = 95,3. Eine zweite Versuchsreihe, in welcher Molybdäntrioxyd in Silbermolybdat übergeführt wurde, ergab Mo = 95,78. 1873 führten P. Liechti und B. Kempe [4]) gelegentlich einer Untersuchung über die Chloride des Molybdäns eine Anzahl sorgfältiger analytischer Bestimmungen aus, deren Ergebnisse von Lothar Meyer [5]) zu einer Berechnung des Atomgewichtes des Molybdäns benützt wurden. Aus den zahlreichen, aus den verschiedenen Beziehungen abgeleiteten Werten ergiebt sich als Mittel Mo = 95,93 (Min. 95,60; Max. 96,23).

Einige Jahre nachher (1877) fand Rammelsberg [6]) durch Reduktion der Molybdänsäure die etwas höhere Zahl 96,18.

Als wahrscheinlichster Wert wurde daher 1883 von Lothar Meyer und Seubert Mo = 95,9 angenommen, während Clarke sich für die etwas niedrigere Zahl 95,76 entschied. In neuester Zeit (1893) erschien eine Untersuchung über das Atomgewicht des Molybdäns von Edgar Smith und Phil. Maas [7]), welche einen neuen Weg zur Bestimmung desselben einschlägt, nämlich die Einwirkung von Salzsäuregas auf Natriummolybdat in der Wärme.

Die Molybdänsäure verflüchtigt sich hierbei in Form ihrer Salzsäureverbindung unter Zurücklassung von Natriumchlorid, entsprechend der Gleichung:

$$Na_2MoO_4 + 4HCl = 2NaCl + MoO_3.2HCl + H_2O.$$

Das zurückbleibende Natriumchlorid wurde gewogen und aus der Beziehung $Na_2MoO_4 : 2NaCl$ das Atomgewicht im Mittel von 10 Versuchen zu Mo = 96,087 (bezogen auf O = 16 und den luft-

1) Journ. prakt. Chem. **49**, 446. Lieb. Ann. **76**, 273.
2) Ann. chim. phys. [3.] **55**, 142. Lieb. Ann. **113**, 32.
3) Compt. rend. **66**, 732.
4) Lieb. Ann. **169**, 344—359.
5) Daselbst, S. 360.
6) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **10**, 1776; Berl. Ak. Ber. **1877**, 573.
7) Zeitschr. anorg. Chem. **5**, 280.

leeren Raum) gefunden (Min. 96,031; Max. 96,130). Für O = 15,96 ergiebt dies Mo = 95,847. Zur Kontrolle wurde in einigen Versuchen das Chlor des Chlornatriums in Chlorsilber übergeführt; die Beziehung $2Ag : Na_2MoO_4$ ergab ebenfalls Mo = 96,10 (bezw. 95,86). Wenn hierin auch ein Beweis liegt, dass das zurückbleibende Chlornatrium wirklich rein war, so ist doch immer noch die Möglichkeit vorhanden, dass das angewandte Molybdat einen kleinen Ueberschuss an Molybdänsäure, also Polymolybdat, oder etwas Wasser enthielt, in welchem Falle das Atomgewicht des Molybdäns etwas zu hoch ausfallen musste. Aus den nachstehend mitzuteilenden Versuchen ergiebt sich in der That eine etwas niederere Zahl, doch ist die Abweichung so gering, dass sie eben noch in die Fehlergrenze der betr. Versuche fällt.

Was besonders für die Anwendung der acidimetrischen Methode sprach, war die Möglichkeit, von dem Molybdäntrioxyd auszugehen. Diese Verbindung eignet sich vermöge ihrer Flüchtigkeit in höherer Temperatur, welche eine Befreiung sowohl von feuerbeständigen, als auch von leicht flüchtigen Beimengungen gestattet, sowie durch ihre Beständigkeit an der Luft in hervorragender Weise für die Atomgewichtsbestimmung. Ueberdies war im vorliegenden Falle eine Kontrolle des titrimetrischen Verfahrens durch die Reduktionsmethode gegeben.

Für die Berechnung des Atomgewichtes aus der Acidität der Molybdänsäure bot sich folgender einfacher Weg:

a MoO_3 = b Alkali
b Alkali = c Salzsäure = d Chlorsilber,
woraus a MoO_3 = d Chlorsilber,
und da $MoO_3 + 2NaOH = 2HCl = 2AgCl$,
d Chlorsilber: a MoO_3 = $2AgCl : x$,

woraus sich das Molekulargewicht der Verbindung MoO_3 und aus der Differenz $MoO_3 - O_3$ das Atomgewicht des Molybdäns ableitet.

Experimenteller Teil.

Die Ausführung der Versuche gestaltet sich in Wirklichkeit etwas schwieriger, als vorstehender Arbeitsplan erwarten lässt. Der Grund hiefür liegt darin, dass als Indikator nur Phenolphtaleïn verwendbar ist, dieses aber wie bekannt durch Alkalibikarbonate nicht beeinflusst wird. Es musste also ein Kohlensäuregehalt der Lauge einen Fehler in die Bestimmung hereintragen. Derselbe war

um so mehr zu beachten, als die Schwerlöslichkeit des Molybdäntrioxydes seine Auflösung im Ueberschuss der Lauge und die Zurücktitrierung des letzteren erforderlich machte, bei welcher Operation eine Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft unvermeidlich erschien.

Diese Fehlerquelle liess sich jedoch durch Uebersättigen der alkalischen Lösung mit einer Säure, Wegkochen der Kohlensäure und Zurücktitrieren mit einem kohlensäurefreien Alkali vermeiden. Doch waren auch hier manche Schwierigkeiten zu überwinden.

Zunächst zeigte sich, dass weder gewöhnliche Glasgefässe, noch solche aus Jenenser Glas anwendbar waren, denn beide gaben beim längeren Kochen, wie es zur Austreibung der Kohlensäure erforderlich erschien, an die saure Flüssigkeit merkbare Mengen von Alkali ab, so dass die mit Phenolphtaleïn versetzte, durch Säurezusatz entfärbte Lösung sich nach einiger Zeit immer wieder rötete. Es wurden deshalb die Operationen nur in Platingefässen ausgeführt.

Ein anderer Uebelstand war die selbst in grosser Verdünnung merkbare Flüchtigkeit der Salzsäure. Auch wenn auf etwa 200 cc Wasser nur wenige Kubikcentimeter der verdünnten Säure zugefügt wurden, war nach halbstündigem Kochen ein Verlust an Säure deutlich nachweisbar. Es musste daher zum Uebersättigen des Alkaliüberschusses verdünnte Schwefelsäure verwendet werden, deren Wirkungswert mit der Lauge und damit auch mit der Salzsäure titrimetrisch verglichen werden konnte.

Zum Zurücktitrieren des Ueberschusses an Schwefelsäure endlich diente als kohlensäurefreie Lauge klares Kalkwasser.

Erforderlich waren somit von titrierten Lösungen:

Salzsäure, Schwefelsäure, Natronlauge, Kalkwasser.

Bereitung der titrierten Lösungen.

a) Salzsäure.

Die Salzsäure wurde durch Einleiten von Salzsäuregas (aus reinem Chlornatrium und reiner Schwefelsäure entwickelt und mit reiner Salzsäure gewaschen) in destilliertes Wasser, das sich in einem grossen Kolben aus Jenenser [1]) Glas befand, dargestellt und in dem

1) Von der Firma Schott und Genossen. Vor dem Gebrauche wurden die betr. Gefässe längere Zeit mit verdünnter Säure gefüllt stehen gelassen, um etwa vorhandenes säurelösliches Alkali zu entfernen.

gleichen Gefässe aufbewahrt. Dasselbe war mit Heberröhren und Hahn versehen, so dass die Säure im Falle des Bedarfs abgehebert werden konnte. Die hierbei in den Kolben eintretende Luft musste zur Reinigung ein U-Rohr mit Wasser passieren.

Die Gehaltsermittelung der Salzsäure geschah auf gewichtsanalytischem Wege durch Wägung als Chlorsilber und zwar in fünf Versuchen, von denen Nr. 1 und 2 vor Beginn der eigentlichen Atomgewichtsbestimmungen, Nr. 3 und 4 im Verlaufe derselben und Nr. 5 nach deren Beendigung ausgeführt wurden. Es wurde hierdurch zugleich festgestellt, dass keine merkbare Aenderung im Chlorgehalte der Lösung im Verlaufe der Versuchsperiode eingetreten war. Zur Entscheidung der wichtigen Frage, ob auch sämtliches Chlor als Salzsäure vorhanden war, oder ob nicht durch Alkali aus dem Glase Chloride gebildet waren, die sich bei den acidimetrischen Bestimmungen natürlich indifferent verhalten mussten, wurden 100 cc der Salzsäure in eine Platinschale zur Trockene verdampft. Es hinterblieb kein sichtbarer Rückstand und das zum Ausspülen der Schale benützte Wasser zeigte mit Silbernitrat keine Reaktion auf Chlor. Da sich ferner keine Schwefelsäure nachweisen liess, konnte die Salzsäurelösung für den vorliegenden Zweck als rein gelten.

Die Resultate der Gewichtsanalysen sind nachstehende:

Nr.	g Salzsäure	g Chlorsilber	100 g Salzsäure entspr. g Chlorsilber
1.	63,101	4,5832	7,2633
2.	62,818	4,5630	7,2638
3.	60,493	4,3955	7,2661
4.	60,759	4,4142	7,2651
5.	61,463	4,4650	7,2645
			Mittel **7,2646.**

Die Abwägung der Salzsäure geschah in Ripper'schen Wägebüretten (von Franz Müller in Bonn); nach Entnahme der ungefähr gewünschten Menge wurde zurückgewogen.

b) Natronlauge.

Dieselbe wurde in üblicher Weise aus reiner Soda und gebranntem Marmor im Silberkessel bereitet, und zwar wurde solange gekocht, bis eine abfiltrierte Probe mit Chlorbaryum keine Trübung mehr gab. Nach dem Absitzen wurde in einen grossen Kolben aus

Jenenser Glas dekantiert und dieser mit Heberrohr und Hahn versehen. Die eintretende Luft musste zur Befreiung von Kohlensäure einen Thurm mit Aetzkalistücken und ein U-Rohr mit Natronkalk passieren. Beim Vergleichen der Lauge mit der Salzsäure diente als Indikator Helianthin, da ein geringer Gehalt derselben an Karbonat [1]) die direkte Anwendung von Phenolphtaleïn ausschloss, ein Wegkochen der Kohlensäure durch einen Ueberschuss an Salzsäure aber wegen der Gefahr einer Verflüchtigung an letzterer nicht ratsam erschien.

Die Titrierung geschah in einer blanken Platinschale, die später auch zu den eigentlichen Atomgewichtsbestimmungen benützt wurde und den Umschlag der Farbe sowohl bei Helianthin, als bei Phenolphtaleïn mit der gleichen Sicherheit zu erkennen erlaubte, wie in Glasgefässen.

Hier wie auch später wurde stets ein blinder Versuch mit gleichen Mengen Indikator und reinem Wasser ausgeführt und die in diesem zum Eintritt der Farbenänderung erforderliche Menge Säure, bezw. Alkali bei dem eigentlichen Versuche in Abzug gebracht.

Die nachstehende kleine Tabelle gibt das Ergebnis der Vergleichung der Lauge mit der Salzsäure. Nr. 1 und 2 wurden vor Beginn der Atomgewichtsbestimmungen, Nr. 3 nach dem Versuche Nr. 5 derselben, Nr. 4 nach Beendigung der ganzen Reihe bestimmt. Auch hier zeigt sich keine nennenswerte Aenderung in der Stärke der Lösung. Die Wägung der Lauge geschah gleichfalls in der Gewichtsbürette.

Nr.	g Natronlauge	g Salzsäure	100 g Salzsäure entspr. g Natronlauge
1.	32,010	53,695	59,615
2.	33,205	55,698	59,616
3.	51,615	86,578	59,617
4.	50,264	84,315	59,615
			Mittel **59,616.**

c) Schwefelsäure.

Reine, konzentrierte Schwefelsäure wurde entsprechend verdünnt und ihr acidimetrischer Wirkungswert gegen die Lauge, auf den es hier lediglich ankam, in doppelter Weise bestimmt, nämlich sowohl direkt mit Helianthin als Indikator, als auch indirekt durch

1) Dasselbe bildet sich beim Absitzenlassen des Schlammes von Calciumkarbonat in der Lauge durch einen teilweisen Rückgang des Prozesses.

Restmethode mit Phenolphtaleïn. In letzterem Falle wurde eine abgewogene Menge Lauge in der Platinschale mit dem Indikator und einem geringen Ueberschuss an Säure versetzt, zehn Minuten lang in der bedeckten Schale zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten der Säureüberschuss mit dem für jeden Versuch unmittelbar vor oder nachher mit der Säure verglichenen Kalkwasser zurücktitriert.

Die Resultate der Vergleichung der Schwefelsäure mit der Lauge sind unten zusammengestellt; der Schwefelsäureüberschuss ist bei den Versuchen mit Phenolphtaleïn der Kürze halber schon in Abzug gebracht.

Nr. 1 bis 4 wurden *vor*, Nr. 5 und 6 *nach* Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen ermittelt; bei 1, 2 und 5 diente Helianthin (H.), bei 3, 4 und 6 Phenolphtaleïn (Ph.) als Indikator.

Nr.	g Natronlauge	g Schwefelsäure	100 g Schwefelsäure entspr. g Natronlauge
1.	6,0187	53,108 (H.)	11,333
2.	7,7560	68,459 (H.)	11,329
3.	5,2160	46,173 (Ph.)	11,297
4.	7,7955	68,916 (Ph.)	11,312
5.	4,9695	43,909 (H.)	11,318
6.	6,7464	59,499 (Ph.)	11,339
		Mittel	**11,321**

d) Kalkwasser

wurde durch Ablöschen von gebranntem Marmor und Behandlung des pulverförmigen Kalkhydrats mit reinem Wasser dargestellt, wobei die ersten, möglicherweise alkalihaltigen Auszüge verworfen wurden. Die klare Lösung wurde in einem Kolben aus Jenenser Glas aufbewahrt, der in bekannter Weise durch ein Heberrohr mit einer Mohr'schen, in $^1/_{20}$ ccm geteilten Bürette in Verbindung gesetzt war. Kolben und Bürette waren gegen den Zutritt von Kohlensäure aus der Luft durch Natronkalkröhren geschützt.

e) Destilliertes Wasser.

Es sei hier hervorgehoben, dass ausschliesslich reines, durch wiederholte Destillation unter Anwendung eines Kühlrohres aus Platin gereinigtes Wasser zur Verwendung kam. Wo die Abwesenheit von Kohlensäure erforderlich war, wurde über Kalkmilch destilliert und bei allen Titrierversuchen die Indifferenz des Wassers gegen die Indikatoren noch besonders geprüft.

Wage und Gewichte sind von Westphal in Celle gefertigt, der Gewichtssatz aus Messing, stark vergoldet und dann platiniert, die kleineren Stücke Platin; seine Justierung erwies sich als genau.

Die Ausführung der acidimetrischen Atomgewichtsbestimmungen.

Das zu diesen und den weiter unten beschriebenen Reduktionsversuchen verwendete Molybdäntrioxyd wurde in folgender Weise dargestellt [1]).

„Reine Molybdänsäure" des Drogenhandels (von Merck in Darmstadt bezogen) wurde in Ammoniak gelöst und die Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium zur Trockene verdampft. Der erhaltene Rückstand wurde mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak aufgenommen, filtriert, mässig eingedampft und zur Krystallisation zur Seite gestellt.

Die nach einigen Stunden erhaltenen Krystalle von Ammonmolybdat wurden noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert, sodann gelöst, mit einem Ueberschuss von Salpetersäure versetzt und unter jeweiligem Zusatz von etwas Wasser dreimal zur Trockene abgedampft. Die abgeschiedene Molybdänsäure wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen, hierauf getrocknet, in einer grossen Platinschale über freier Flamme stark erhitzt und endlich in einem sehr grossen Platintiegel (etwa 200 ccm Inhalt), durch dessen Deckel ein Platinrohr einmündete, im Sauerstoffstrome sublimiert. Der Sauerstoff wurde einer Elkan'schen Birne entnommen und zur grösseren Sicherheit noch durch Trockenröhren mit Kalihydrat und Chlorcalcium geleitet.

Um auch Material von einer anderen Darstellung zu benützen, wurde (ebenfalls von Merck in Darmstadt) ein Präparat von „Acidum molybdänicum sublimatum" bezogen; dasselbe bestand aus prächtigen breiten Nadeln und Blättchen, löste sich jedoch, wie sich später herausstellte, nicht völlig klar in Natronlauge, sondern hinterliess einen sehr geringen Rückstand. Derselbe, vorwiegend aus Thonerde und Kieselsäure mit etwas Eisen bestehend, rührt vermutlich von einer Sublimation in Porzellangefässen her, eine Fehlerquelle, auf die schon Debray [2]) hingewiesen hat. Es wurde daher diese Probe vor der Verwendung noch durch ein- bis zweimalige Sublimation im Sauerstoffstrom in Platingefässen gereinigt.

1) Vgl. Roscoe und Schorlemmer Lehrb. 2. Aufl. Bd. II, 616.
2) Compt. rend. **66**, 733.

Die Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen geschah in folgender Weise:

Die zu den einzelnen Versuchen zu verwendende Menge Molybdäntrioxyd wurde auf einer kleinen Handwage annähernd abgewogen, in ein mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenes Wägegläschen gebracht und nach halbstündigem Erhitzen im Luftbade auf 110° und Abkühlung im Exsiccator auf der analytischen Wage das Gesamtgewicht bestimmt. Nach Entleeren der Molybdänsäure in eine geräumige Platinschale wurde das Gläschen zurückgewogen; die Differenz ergab die für den betr. Versuch angewandte Menge. Es wurde nun aus einer Gewichtsbürette ein geringer Ueberschuss an Natronlauge in die Schale gebracht und dieselbe mit einer zweiten, grösseren Platinschale bedeckt. Nachdem durch Erhitzen auf dem Wasserbade die Auflösung der Säure bewirkt war, wurde abgekühlt, mit 2 cc einer Auflösung von Phenolphtaleïn (1 g : 1000 cc) versetzt, aus einer zweiten Wägebürette die titrierte Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zugefügt und zur Austreibung der Kohlensäure zehn Minuten über freier Flamme im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde der äussere Boden der oberen Schale abgespült und nun aus der in $^1/_{20}$ ccm geteilten Bürette Kalkwasser bis zur rötlichen Färbung zugegeben. Damit gleichlaufend war die Einstellung des Kalkwassers gegen die Schwefelsäure, sowie die blinden Versuche ausgeführt worden, so dass die betr. Korrektionen sofort angebracht werden konnten.

Es wurden in dieser Weise zwölf acidimetrische Versuche ausgeführt, von denen jedoch einer verworfen werden musste, bei welchem sich die Molybdänsäure nicht völlig in der Natronlauge löste, die übrigen elf sind ohne Auswahl aufgenommen.

Die betr. Versuchsdaten finden sich nachstehend zusammengestellt.

Nr.	g MoO_3	g Natronlauge	g Schwefelsäure	cc Kalkwasser	g Schwefelsäure	cc Kalkwasser
1.	3,6002	63,248	41,374	5,14	3,580	7,36
2.	3,8925	61,024	25,918	11,67	5,356	11,03
3.	3,7311	64,966	39,907	9,82	3,803	8,00
4.	3,8668	66,948	38,653	11,26	4,995	10,18
5.	3,9361	68,046	39,472	13,96	9,229	19,02
6.	3,8986	70,684	66,716	10,75	6,583	13,55
7.	3,9630	70,536	60,476	19,70	5,804	11,85
8.	3,9554	67,403	38,393	29,24	7,887	16,18
9.	3,9147	64,989	17,354	18,04	4,590	9,52
10.	3,8543	65,193	24,872	11,41	9,498	19,73
11.	3,9367	67,873	34,379	7,09	7,209	14,93

Die Berechnung geschah nun in folgender Weise: Zunächst wurde für jeden Versuch die verbrauchte Menge Kalkwasser auf Schwefelsäure umgerechnet, und zwar unter Zugrundlegung der in den beiden letzten Spalten angegebenen Beziehung beider. Der so ermittelte Ueberschuss an Schwefelsäure wurde von der zugefügten Menge derselben in Abzug gebracht und diese auf Grund des ermittelten Verhältnisses

100 g Schwefelsäure = 11,321 Natronlauge

auf Lauge umgerechnet und dieses Gewicht von dem Gesamtgewicht der Lauge in Abzug gebracht. Der Rest der Natronlauge ist durch Molybdänsäure gesättigt und aus der Beziehung

100 g Salzsäure = 59,616 g Natronlauge

lässt sich leicht die der angewendeten Molybdänsäure äquivalente Menge Salzsäure finden. Da andererseits ermittelt wurde, dass

100 g Salzsäure = 7,2646 g Chlorsilber,

so lässt sich hieraus die Beziehung des Molybdäntrioxydes auf Chlorsilber gewinnen und, da AgCl : O = 8,9615 : 1 [1]), auch die Umrechnung auf den Sauerstoff als Einheit und von diesem auf den Wasserstoff durchführen.

Als Beispiel sei hier nur die Berechnung des Versuches Nr. 5 wiedergegeben.

Angewandte Substanz: . . . . 3,9361 g,
Natronlauge: . . . . . 68,046 g,
Schwefelsäure: . . . . . 39,472 g,
Kalkwasser: . . . . . 13,96 ccm.

9,229 g Schwefelsäure brauchten zur Sättigung 19,02 ccm Kalkwasser, folglich entsprechen die zur Zurücktitrierung der überschüssigen Schwefelsäure erforderten 13,96 ccm nach der Proportion

9,229 : 19,02 = x : 13,96

x = 6,774 g Schwefelsäure. Es blieben also nur 39,472 — 6,774 = 32,698 g Schwefelsäure übrig, die zur Sättigung des Ueberschusses an Natronlauge verbraucht wurden. Diese entsprechen nach dem Ansatze

100 : 11,321 = 32,698 : x

x = 3,702 g Natronlauge.

Der Rest an Natronlauge aber, also 68,046 — 3,702 = 64,344 g ist durch Molybdänsäure neutralisiert.

---

1) Da Ag : O = 6,7456 : 1 und Cl : O = 2,9159 : 1. (Lothar Meyer und K. Seubert a. a. O. Atomgewichtstafel S. 244 u. 245.)

Nun entsprechen diese 64,344 g Natronlauge, wie sich aus der Proportion

$$59{,}616 : 100 = 64{,}344 : x$$

$x = 107{,}931$ g Salzsäure, und aus der weiteren

$$100 : 7{,}2646 = 107{,}931 : y,$$

$y = 7{,}8407$ ergiebt, 7,8407 g Chlorsilber. Damit ist die Beziehung gegeben:

$$\begin{aligned} MoO_3 : 2AgCl &= 3{,}9361 : 7{,}8407 \\ &= 1{,}00401 : 2 \\ \text{und da } AgCl : O &= 8{,}9615 : 1 \\ MoO_3 : O &= 8{,}9975 : 1 \\ Mo : O &= 5{,}9975 : 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{und wenn } O : H &= 15{,}96 : 1 \\ Mo : H &= 95{,}720 : 1. \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der in dieser Weise durchgeführten Berechnungen der einzelnen Versuche, die sich logarithmisch natürlich weit einfacher gestaltet, enthält nachstehende Tabelle:

Nr.	g MoO_3	g AgCl	MoO_3 : AgCl	Atomgewicht des Molybdäns	
1.	3,6002	7,1709	1,00411	95,734	
2.	3,5925	7,1569	1,00393	95,708	
3.	3,7311	7,4304	1,00427	95,757	Max.
4.	3,8668	7,7011	1,00422	95,749	
5.	3,9361	7,8407	1,00401	95,720	
6.	3,8986	7,7649	1,00415	95,740	
7.	3,9630	7,8941	1,00404	95,723	
8.	3,9554	7,8806	1,00383	95,694	
9.	3,9147	7,7999	1,00378	95,686	Min.
10.	3,8543	7,6767	1,00415	95,740	
11.	3,9367	7,8437	1,00379	95,688	
	42,2494	**84,1599**		Mittel = **95,722.**	

Hieraus ergiebt sich:

$$\begin{aligned} \text{(s. G.) } MoO_3 : 2AgCl &= 42{,}2494 : 84{,}1599 \quad [11] \\ &= 1{,}00403 : 2 \quad \begin{matrix} \text{Min. } 1{,}00378 \\ \text{Max. } 1{,}00427 \end{matrix} \\ Mo : O &= 5{,}9976 : 1 \quad \begin{matrix} \text{Min. } 5{,}9954 \\ \text{Max. } 5{,}9998 \end{matrix} \\ Mo : H &= 95{,}722 : 1 \quad \begin{matrix} \text{Min. } 95{,}686 \\ \text{Max. } 95{,}757. \end{matrix} \end{aligned}$$

Zur Reduktion von scheinbarem auf wirkliches Gewicht wurde

das Gesamtgewicht der Molybdänsäure und das des Silberchlorids auf Wägung im leeren Raum umgerechnet [1]).

Hiebei kamen folgende Daten zur Anwendung:

Temperatur 20°.

Barometerstand 735 mm.

Dichte des Molybdäntrioxydes 4,39 [2]).

Dichte des Silberchlorids 5,55 [3]).

Es verliert unter diesen Bedingungen, da 1 ccm Luft von 20° und 735 mm Druck 1,17 mg wiegt,

$$\text{je } 1 \text{ g} = \frac{1}{4{,}39} \text{ ccm } MoO_3 \text{ } 0{,}266 \text{ mg},$$

$$\text{je } 1 \text{ g} = \frac{1}{5{,}55} \text{ ccm } AgCl \text{ } 0{,}213 \text{ mg}$$

an Gewicht.

Somit beträgt das wirkliche Gewicht des Molybdäntrioxyds

$$42{,}2494 + (42{,}2494 \times 0{,}000266) =$$
$$42{,}2494 + 0{,}0112 \text{ oder } \underline{42{,}2606 \text{ g } MoO_3}.$$

Für das Chlorsilber berechnet sich analog:

$$84{,}1599 + (84{,}1599 \times 0{,}000213) =$$
$$84{,}1599 + 0{,}0179 \text{ oder } \underline{84{,}1778 \text{ g}}.$$

Es ist dann

$$\text{(w. G.) } MoO_3 : 2AgCl = 42{,}2606 : 84{,}1778 = 1{,}00408 : 2$$
$$Mo : O = 5{,}9981 : 1$$
$$\underline{Mo : H = 95{,}729 : 1}.$$

Der Betrag der Korrektion fällt somit noch in die Grenzen der Versuchsfehler, auch entfernt sich der so erhaltene Wert nicht nennenswert von dem aus den Wägungen in Luft berechneten.

Bestimmung des Atomgewichtes durch Reduktion des Molybdäntrioxydes.

Als sehr willkommene Kontrolle bot sich die Bestimmung des Atomgewichtes durch Reduktion der Molybdänsäure zu Metall, unter Verwendung von Material der gleichen Darstellungen, wie das bei den acidimetrischen Versuchen benützte. Diese Methode hat den Vorzug ausserordentlicher Einfachheit in Ausführung und Berechnung, da sie die gesuchte Beziehung zum Sauerstoff unmittelbar ergibt; sie gewährt freilich, wie alle Analysen von Körpern mit

1) Vgl. Lothar Meyer u. K. Seubert, Atomgewichte S. 8 u. ff.

2) und 3) Landolt und Börnstein, Tabellen. S. 136 u. S. 140.

nur zwei Bestandteilen, namentlich wenn nur einer derselben bestimmt wird, keine Gewähr der normalen Zusammensetzung der Substanz, ist aber hier als Kontrolle eines von ihr ganz unabhängigen Verfahrens von Wert.

Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, dass die im Platinschiffchen abgewogene Substanz zunächst in einem böhmischen Glasrohre im Wasserstoffstrome gelinde, dann stärker erhitzt wurde, bis die Reduktion zu Molybdändioxyd eingetreten war, worauf die Umwandlung in Metall im Platinrohre bei möglichst hoher Temperatur geschah.

Der Wasserstoff wurde aus arsenfreiem Zink und reiner Schwefelsäure entwickelt und durch alkalische Bleilösung, Chromsäurelösung, Silberlösung, Kaliumpermanganat, Kalihydrat und reine Schwefelsäure gereinigt, bezw. getrocknet.

Das erste Erhitzen im Glasrohre musste äusserst vorsichtig geleitet werden, um die Verflüchtigung von Molybdänsäure zu verhüten. Ein minimaler bläulicher Anflug gerade über dem Schiffchen war gleichwohl bei den meisten Versuchen wahrzunehmen [1]), obschon das Anheizen so vorsichtig geschah, dass erst nach sechs bis acht Stunden Rotglut erreicht war. Zur Verhinderung des Festbackens am Rohre oder der Legierung mit aus dem Glase reduziertem Silicium stand das Schiffchen auf einem Platinblech.

Nach beendigter Ueberführung in das blaue Dioxyd wurde die Substanz im Schiffchen in ein Platinrohr geschoben und dort im Wasserstoffstrome etwa eine Stunde über zwei Muencke'schen Brennern, schliesslich aber eine Stunde über zwei kräftigen Gebläseflammen zur hellen Gelbglut erhitzt.

Der hierzu benutzte Apparat war der gleiche, der bei der Atomgewichtsbestimmung des Osmiums [2]) zum Verflüchtigen des Kaliumchlorids gedient hatte, doch waren an den kleinen, zum Kühlhalten der Stopfen dienenden Liebig'schen Kühlern die zur Zu- und Ableitung des Wassers dienenden Glasröhren nicht durch die Korke geschoben, sondern in den Kühlmantel eingeschmolzen.

Nach vollständigem Erkalten im Wasserstoffstrome wurde das Schiffchen herausgezogen und in dem auch zu Beginn des Versuches benutzten Wägegläschen gewogen.

Die Resultate der ausgeführten fünf Versuche sind nachstehend wiedergegeben:

1) Zwei Versuche, in welchen er erheblicher war, wurden verworfen.

2) Karl Seubert, Liebig's Ann. **261**, 257.

Nr.	g MoO_3	g Mo	Verlust $= O_3$	Atomgewicht des Molybdäns O = 1	H = 1	
1.	1,8033	1,2021	0,6012	5,9985	95,736	Min.
2.	1,7345	1,1564	0,5781	6,0010	95,777	
3.	3,9413	2,6275	1,3138	5,9997	95,756	
4.	1,5241	1,0160	0,5081	5,9988	95,741	
5.	4,0533	2,7027	1,3506	6,0033	95,813	Max.
	13,0565	**8,7047**	**4,3518**			

Hiernach verhält sich:

(s. G.) $MoO_3 : O_3 = 13{,}0565 : 4{,}3518$ [5]

$Mo : O_3 = 8{,}7047 : 4{,}3518$

$Mo : O = 6{,}0007 : 1$ Min. 5,9985 Max. 6,0033

$Mo : H = 95{,}772 : 1$ Min. 95,736 Max. 95,813.

Die Reduktion auf den leeren Raum [1]) ergibt, wenn die Dichte des Molybdäns = 8,6, jene der Molybdänsäure = 4,39 gesetzt wird [2]), für eine mittlere Temperatur von 20° und einen Barometerstand von 735 mm als wahres Gewicht der Säure

$$13{,}0565 + (13{,}0565 \times 0{,}000266) =$$
$$13{,}0565 + 0{,}0035 = 13{,}0600 \text{ g.}$$

Für das Molybdän berechnet sich

$$8{,}7047 + (8{,}7047 \times 0{,}000138) =$$
$$8{,}7047 + 0{,}0012 = 8{,}7059 \text{ g.}$$

Der wirkliche Glühverlust beträgt somit

$$13{,}0600 - 8{,}7059 = 4{,}3541 \text{ g.}$$

Es ist also

(w. G.) $Mo : 3O = 8{,}7059 : 4{,}3541$ [5]

$Mo : O = 5{,}9984 : 1$

$Mo : H = 95{,}735 : 1.$

Wie man sieht, fällt hier der Einfluss der Korrektion auf Wägung im leeren Raum an die untere Grenze der Versuchsfehler.

Uebersicht des Ergebnisses.

Es hat sich also das Atomgewicht des Molybdäns ergeben (bezogen auf den Wasserstoff als Einheit):

1) Auf acidimetrischem Wege aus dem Molybdäntrioxyd

$$Mo = \mathbf{95{,}729.}$$

1) Vgl. Lothar Meyer u. K. Seubert, Atomgewichte S. 8 u. ff.

2) Landolt u. Börnstein, Tabellen. S. 118 u. S. 136.

2) Durch Reduktion des Molybdäntrioxydes zu Metall

Mo = 95,735.

Die nach den beiden, gegenseitig unabhängigen Methoden gewonnenen Resultate stimmen sehr befriedigend mit einander überein und es liegt darin namentlich auch eine Gewähr, dass in dem in der Ausführung etwas weitläufigen und überdies indirekten Verfahren der Titrierung nennenswerte einmalige oder konstante Versuchsfehler nicht enthalten sind.

Das gewählte Versuchsmaterial, das Molybdäntrioxyd, bietet wohl von allen Molybdänverbindungen die höchste Wahrscheinlichkeit der Reinheit, da es durch Sublimation in der Glühhitze sowohl von allen leichtflüchtigen, als auch den feuerbeständigen Beimengungen leicht zu befreien ist. Es kommen in dieser Hinsicht Feuchtigkeit, Ammoniumverbindungen, sowie Wolframsäure hauptsächlich in Betracht. Ein Gehalt an ersteren müsste bei den Reduktionsversuchen das Atomgewicht zu niedrig finden lassen, während Wolfram es erhöhen würde; möglicherweise könnte Kompensation beider Fehlerquellen eintreten. Ein Gehalt an Feuchtigkeit würde dagegen bei den acidimetrischen Versuchen das Atomgewicht zu hoch ergeben haben, es müssten also in diesem Falle die titrimetrischen Werte höher sein als die durch Reduktion gefundenen, während das Gegenteil der Fall ist.

Bei Anwesenheit von Wolframsäure würde die letztgenannte Methode gleichfalls höhere Zahlen ergeben, ein Gehalt an Ammonsalzen aber in beiden Fällen die Resultate erniedrigen. Spricht schon die gute Uebereinstimmung der beiden Mittelwerte gegen die Anwesenheit von fremden Beimengungen, so wird dieselbe durch die Art der Reinigung der verwendeten Molybdänsäure nahezu ausgeschlossen.

Die Versuche mittelst Reduktion der Säure zu Metall zeigen unter sich nicht den Grad von Uebereinstimmung, der bei der Einfachheit der Methode eigentlich zu erwarten wäre. Auch die Verschiedenheit der Resultate, zu denen verschiedene Forscher auf diesem Wege gekommen sind, kann befremden.

Es kommen aber hier noch zwei weitere Fehlerquellen vornehmlich in Betracht, die sich in entgegengesetztem Sinne äussern müssen. Einmal die Thatsache, dass bei der Reduktion der Säure zunächst zu Dioxyd fast unvermeidlich eine geringe Menge verflüchtigt wird, die sich als dunkler Hauch im Rohre zeigt.

Debray[1]) der diesen Umstand gleichfalls erwähnt, suchte ihn dadurch auszugleichen, dass er den Anflug im Rohre mit Salpetersäure und Ammoniak behandelte und das Gewicht desselben (in nicht näher angegebener Weise) bestimmte.

In vorstehenden Untersuchungen wurde auf dieses Auskunftsmittel verzichtet, da es fraglich erschien, ob die Unsicherheit dieser Korrektion nicht grösser sei, als der zu verbessernde Fehler; es konnte dies um so eher geschehen, als die Versuche, in welchen keine Sublimation stattgefunden hatte, (Nr. 2 und 4) keine höhere Zahl ergaben als die übrigen.

Eine andere Fehlerquelle aber ist geeignet, die Ergebnisse der Atomgewichtsbestimmung zu hoch ausfallen zu lassen: es ist dies die Schwierigkeit einer vollständigen Reduktion der Molybdänsäure zu Metall. Wenn Svanberg und Struve[2]) angeben, dass die Reduktion nicht vollständig sei, so gilt dies für die hier angewandte hohe Temperatur wohl kaum mehr; eher dürfte das reduzierte Molybdän an der Luft nicht ganz unveränderlich sein, wenigstens nimmt die zuerst fast zinkweisse Farbe des Metalls nach kurzer Zeit einen leichten Stich in's Graue an. Man gewinnt den Eindruck, dass das Gewicht des Molybdäns und damit sein Atomgewicht bei diesen Versuchen eher etwas zu hoch als zu nieder gefunden wird. Dafür spricht auch der Umstand, dass mit der grössten Menge Substanz auch die höchste Zahl erhalten wurde. Bei den relativ geringen Mengen, mit welchen diese Versuche ausgeführt werden mussten, da bei grösseren Massen die Gefahr der Verflüchtigung, sowie der unvollständigen Reduktion erheblich zunimmt, macht eine kleine Differenz im Gewicht sich schon sehr fühlbar. So würde eine Gewichtsabnahme von weiteren 0,6 Milligrammen in Versuch Nr. 5 das Ergebnis auf die Mittelzahl erniedrigt haben.

Die hier erhaltenen Mittelwerte

$$Mo = 95{,}73 \text{ und } 95{,}77,$$

oder auf Vacuum reduziert

$$Mo = 95{,}73 \text{ und } 95{,}74,$$

kommen den Ergebnissen früherer Bestimmungen zum Teil sehr nahe.

So fanden

Dumas:	(MoO_3 : Mo)	95,65
Debray:	(Synthese des Ag_2MoO_4)	95,78

1) Compt. rend. **66**, 734.
2) Journ. prakt. Chem. **44**, 301.

Liechti u. Kempe:	(MoS_2 : 2AgCl)	95,73
„ „	($MoCl_5$: MoS_2)	95,79
Smith u. Maas:	(Na_2MoO_4 : 2NaCl)	95,85
„ „	(Na_2MoO_4 : 2AgCl)	95,86
Seubert u. Pollard:	(MoO_3 : 2AgCl)	95,73
„ „	(MoO_3 : Mo)	95,74.

Das Mittel aller dieser Zahlen ist 95,77; es kann wohl, der Unsicherheit in der zweiten Decimale Rechnung tragend, statt dessen

Mo = 95,8

gesetzt werden, welche Zahl zugleich das Mittel aus den Ergebnissen der beiden neuesten Arbeiten über dieses Atomgewicht darstellt.

Jedenfalls dürfen wir annehmen, dass das Atomgewicht des Molybdäns auf etwa 0,1 Einheiten vom Atomgewicht des Wasserstoffs oder auf $^1/_{10}$ Prozent seines Wertes genau ermittelt ist, und somit den besser bestimmten stöchiometrischen Konstanten sich anreiht. Erhöhte Sicherheit erhält dieser Wert aber dadurch, dass er nach so verschiedenen, von einander unabhängigen Methoden ermittelt wurde.